








NIOBIUM POWDER, ITS SINTERED BODY, AND CAPACITOR COMPRISING THE SAME

Patent number: WO0106525
Publication date: 2001-01-25
Inventor: NAITO KAZUMI (JP)
Applicant: SHOWA DENKO KK (JP); NAITO KAZUMI (JP)
Classification:
- **International:** **C22C1/04; C22C27/02; C22C32/00; C22C1/04; C22C27/00; C22C32/00;** (IPC1-7): H01G9/042; B22F1/00; C22C27/02
- **European:** C22C1/04F; C22C27/02; C22C32/00D4; H01G9/05C2B
Application number: WO2000JP04753 20000714
Priority number(s): JP19990201058 19990715

Also published as:

 EP1204126 (A1)
 EP1204126 (B1)
 CN1221994C (C)

Cited documents:

 JP1167206
 JP10242004
 JP11145008
 JP11329902

Report a data error here

Abstract of WO0106525

A niobium powder contains nitrogen the amount of which bonded to niobium ranges from 500 ppm by weight to 7,000 ppm by weight. The average particle diameter ranges from 0.2 μ m to 3 μ m. A sintered body produced by sintering such a niobium powder is also disclosed. The sintered body generally has a specific leakage current of 400 [pA/(μ F V)] or less. A capacitor comprising an electrode of the sintered body, a dielectric body formed on the electrode, and another electrode exhibits a good leakage current characteristic.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

WO01006525

Title:
WO01006525

Abstract:

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001 年 1 月 25 日 (25.01.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/06525 A1

- (51) 国際特許分類⁷: H01G 9/042, B22F 1/00, C22C 27/02 (74) 代理人: 内田幸男(UCHIDA, Yukio); 〒105-0014 東京都港区芝二丁目5番10号 サニーポート芝1005 内田特許事務所 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP00/04753
- (22) 国際出願日: 2000 年 7 月 14 日 (14.07.2000) (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: 特願平11/201058 1999 年 7 月 15 日 (15.07.1999) JP (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 昭和電工株式会社 (SHOWA DENKO KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒105-8515 東京都港区芝大門一丁目13番9号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 内藤一美 (NAITO, Kazumi) [JP/JP]; 〒267-0056 千葉県千葉市緑区大野台1丁目1番1号 昭和電工株式会社 総合研究所内 Chiba (JP).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: NIOBIUM POWDER, ITS SINTERED BODY, AND CAPACITOR COMPRISING THE SAME

(54) 発明の名称: ニオブ粉、その焼結体およびそれを使用したコンデンサ

(57) Abstract: A niobium powder contains nitrogen the amount of which bonded to niobium ranges from 500 ppm by weight to 7,000 ppm by weight. The average particle diameter ranges from 0.2 μ m to 3 μ m. A sintered body produced by sintering such a niobium powder is also disclosed. The sintered body generally has a specific leakage current of 400 [pA/(μ F V)] or less. A capacitor comprising an electrode of the sintered body, a dielectric body formed on the electrode, and another electrode exhibits a good leakage current characteristic.

(57) 要約:

窒化量が 500 重量 ppm 以上で 7,000 重量 ppm 以下であって、平均粒径が 0.2 μ m 以上で 3 μ m 未満であるニオブ粉。このニオブ粉を焼結してなる焼結体。この焼結体は一般に 400 [pA/(μ F · V)] 以下の比漏れ電流値を有する。この焼結体を一方の電極とし、その表面上に形成された誘電体と、他方の電極とから構成されたコンデンサは良好な漏れ電流特性を示す。

明 細 書

ニオブ粉、その焼結体およびそれを使用したコンデンサ

技 術 分 野

本発明は、漏れ電流特性の良好なコンデンサの製造原料として用いられるニオブ粉、その焼結体、その焼結体を用いて作製したコンデンサに関する。

背 景 技 術

携帯電話やパーソナルコンピューターなどの電子機器に使用されるコンデンサとしては、小型大容量のものが望まれている。このようなコンデンサの中でもタンタルコンデンサは、重量の割には容量が大きく、しかも性能が良好なため、好んで使用されている。このタンタルコンデンサの陽極体としてタンタル粉の焼結体が一般的に使用されている。タンタルコンデンサの容量を上げるためには、焼結体重量を増大させる必要がある。

焼結体重量を増加させる方法によれば、コンデンサの大きさが必然的に増大し小型化の要求を満たさない。これらの欠点を解決する研究の一つとして、タンタルより誘電率の大きい物質からなる粉の焼結体からなるコンデンサが考えられている。これらの誘電率の大きい物質としてニオブやチタンなどがある。

しかしながら、これらの物質から作製した焼結体は「比漏れ電流値」が大きいという問題点があった。ニオブやチタンでは誘電率が大きいので大容量のコンデンサを得ることが可能であるが、その「比漏れ電流値」を低減せしめることが高い信頼性を有するコンデンサを得るための重要な条件となる。容量あたりの漏れ電流値、すなわち「比漏れ電流値」を測定することにより実用可能な漏れ電流値以下に抑えた状態で大容量が得られるか否かを評価できる。

ここで、焼結体の表面に電解酸化により誘電体層を形成させたものにおいて、室温にて化成電圧の70%の電圧を3分間印加し続けた時の漏れ電流値を、該電解酸化時の化成電圧と容量との積で割った値を比漏れ電流値と定義する。すなわち、比漏れ電流値＝ $(LC / (C \times V))$ 、 $(LC$ ：漏れ電流値、 C ：容量、 V ：

化成電圧)と定義する。

タンタル粉を使用した焼結体の場合、例えば昭和キャボットスーパーメタル社の「CAPACITOR GRADE TANTALUM」のカタログ記載の容量と漏れ電流値より比漏れ電流値を求めると $1500 [\text{pA}/(\mu\text{F} \cdot \text{V})]$ 以下であり、さらに一般にそれを保証する比漏れ電流の実測値はカタログ値の $1/3 \sim 1/4$ 以下といわれており、 $400 [\text{pA}/(\mu\text{F} \cdot \text{V})]$ 以下が好ましい値である。しかしながら、従来のニオブ粉やチタン粉を使用した焼結体は、この好ましい値を大きく超す比漏れ電流値を示すため、それらの焼結体を使用して作製したコンデンサは、信頼性に乏しく実用化されなかった。

発 明 の 開 示

本発明の目的は、良好な漏れ電流特性を有するコンデンサの製造に好適なニオブ粉；該ニオブ粉の焼結体；および該焼結体を一方の電極として具えた比漏れ電流値の小さいコンデンサを提供することにある。

本発明によれば、第1に、窒化量が500重量ppm以上で7,000重量ppm以下であって、平均粒径が $0.2 \mu\text{m}$ 以上で $3 \mu\text{m}$ 未満であることを特徴とするニオブ粉が提供される。

第2に、ニオブ粉の焼結体において、比漏れ電流値が $400 [\text{pA}/(\mu\text{F} \cdot \text{V})]$ 以下であることを特徴とする焼結体が提供される。

第3に、上記第1の発明のニオブ粉を焼結してなる焼結体が提供される。

第4に、上記第2の発明または第3の発明の焼結体を一方の電極とし、その表面上に形成された誘電体と、他方の電極とから構成されたコンデンサが提供される。

発明を実施するための最良の形態

本発明のニオブ粉は、窒化量が500重量ppm以上で7,000重量ppm以下であって、平均粒径が $0.2 \mu\text{m}$ 以上で $3 \mu\text{m}$ 未満であることを特徴としており、このニオブ粉を焼結してなる焼結体は非常に低い比漏れ電流値を示す。

本発明のニオブ粉の焼結体が非常に低い比漏れ電流値を示す理由は以下のとお

りと推定される。

コンデンサの容量は一般に次式で表される。

$$C = \epsilon \times (S / d)$$

(C : 容量、 ϵ : 誘電率、S : 比面積、d : 電極間距離)

ここで、 $d = k \times V$ (k : 定数、V : 化成電圧) であるので、

$C = \epsilon \times (S / (k \times V))$ となり、さらに $C \times V = (\epsilon / k) \times S$ となる。ここで、前述のように、比漏れ電流値 $= (LC / (C \times V))$ 、(LC : 漏れ電流値) と定義すると、比漏れ電流値 $= (LC / (C \times V)) = (LC / ((\epsilon / k) \times S))$ と表すことができる。

この式から、LC が小さい、 $(C \times V)$ が大きい、 ϵ が大きい、または S が大きい場合に、比漏れ電流値が小さくなることが理解できる。

本発明のニオブ粉の平均粒径は $3 \mu\text{m}$ 未満と小さいためその比表面積は大きく、ひいては、前記した比漏れ電流値を規定する式中の分母である $(C \times V)$ の値は大きいと考えられる。しかし、ニオブ粉の平均粒径を過度に小さく、すなわち、 $0.2 \mu\text{m}$ 未満にすると、該粉体から焼結体を作製した場合、前述したように陰極材の含浸が困難になるため、容量を大きくすることができない。従って、 $(C \times V)$ の値を大きくできず、実用に適さない。

一方、ニオブは、タンタルと比較して酸素元素との結合力が大きいため電解酸化皮膜中の酸素が内部のニオブ金属側に拡散し易い。しかしながら、本発明における焼結体は、ニオブ粉末の一部が窒素と結合しているため電解酸化皮膜中の酸素が内部のニオブ金属と結合し難くなり、ニオブ金属側への拡散が抑制される。その結果、電解酸化皮膜の安定性を保つことが可能となり、LC を低下させる効果が得られると推定される。さらに、本発明のニオブ粉は窒化量が 500 重量 ppm 以上で $7,000 \text{ 重量 ppm}$ 以下であることから前記式中の分子である漏れ電流値自身の特異的に小さな値を示す。従って、本発明のニオブ粉から得られる焼結体は前述した比漏れ電流値が良好であり、好ましい値である $400 [\text{pA} / (\mu\text{F} \cdot \text{V})]$ 以下という数値を示す。さらに、ニオブ粉の窒化量と平均粒径を最適化することにより比漏れ電流値を $200 [\text{pA} / (\mu\text{F} \cdot \text{V})]$ 以下にすることも可能である。

本発明のニオブ粉は、その平均粒径が $0.2\ \mu\text{m}$ 以上で $3\ \mu\text{m}$ 未満であるが、比漏れ電流値をより小さくする点から、平均粒径は $0.5\ \mu\text{m}$ 以上で $2\ \mu\text{m}$ 未満であることがより好ましい。 $0.2\ \mu\text{m}$ 未満であると、粉体から焼結体を作製しコンデンサを形成する場合、該焼結体内部の細孔が小さすぎるために、後記する陰極材の含浸が困難になる。また、平均粒径が $3\ \mu\text{m}$ 以上であると望ましい比漏れ電流値を示す焼結体を作製することが困難である。ここで、ニオブ粉の平均粒径とは、粒度分布測定器（商品名「マイクロトラック」）を用いて測定した D_{50} 値（累積重量%が50重量%に相当する粒径値）を指す。

このように小さな平均粒径を有するニオブ粉は、例えばフッ化ニオブ酸カリのナトリウム還元物の粉砕による方法、ニオブインゴットの水素化物の粉砕および脱水素による方法、酸化ニオブの炭素還元による方法などによって調製することができる。得られるニオブ粉の平均粒径は、例えばニオブインゴットの水素化物の粉砕および脱水素から調製する方法の場合、ニオブインゴットの水素化量と粉砕時間、粉砕装置などを調製することにより制御できる。

上記の方法によって得られたニオブ粉には、原料、還元剤および使用機器に由来する不純物が混入していると考えられる。代表的な不純物としては、鉄、ニッケル、コバルト、シリコン、ナトリウム、カリウム、およびマグネシウムなどの元素が挙げられる。前述したニオブ粉を、例えば、フッ酸、硝酸、硫酸、塩酸のうち少なくとも一つを含んだ酸およびアルカリを、または前記酸、アルカリおよび過酸化水素水を、順次使用もしくは共用して洗浄を繰り返すことにより不純物を除去することができる。具体的には、例えば、硫酸で十分に洗浄した後、アルカリで中和して硫酸根を除去し、次いで水洗を繰り返すことができる。また、硝酸を使用する場合、同時に過酸化水素水を共用することにより、ニオブ粉の硝酸による酸化を防ぐことができるので好都合である。洗浄方法としては、前記した試薬中で、不純物の含有量が所定量以下になるまでの時間、ニオブ粉を攪拌して抜き出す方法を採用してもよい。

ニオブ粉中に存在する不純物である前記の元素は、それを含有するニオブ粉を用いてコンデンサを作製した時に、誘電体層内に入り込み、電圧を印加した際に電荷の異常集中の原因となり、その結果、コンデンサの比漏れ電流値が大きくな

るものと想定される。よって、本発明のニオブ粉中の不純物量はできるだけ低いことが好ましい。従来のニオブ粉では、粉体の比表面積に比例して表面上の不純物量が多くなるため、「比漏れ電流値」を規定する前記式中の分子の「漏れ電流値 (LC)」が分母の「 $(C \times V)$ の値」より大きくなる傾向があるが、不純物量を低く抑えることにより前記式中の分母の「 $(C \times V)$ の値」の増加量を分子の「漏れ電流値 (LC)」のそれより、大きくすることができる。

従って、上記元素の各々の含有量が100重量ppm以下またはそれらの含有量の和が350重量ppm以下であることが好ましい。不純物含有量をそのような水準以下に抑制することにより、前記誘電体層への悪影響をかなり緩和することができる。より比漏れ電流値を小さくするには、上記元素の各々の含有量は、好ましくは70重量ppm以下、より好ましくは30重量ppm以下にし、また、上記元素の含有量の和は、好ましくは300重量ppm以下、より好ましくは200重量ppm以下にする。

本発明のニオブ粉は前記平均粒径を有する粉体であって、さらに500重量ppm以上で7,000重量ppm以下の窒化量を有する。比漏れ電流をより小さくする点から、窒化量は1,000重量ppm以上で3,000重量ppm以下の範囲であることが好ましい。窒化量が500重量ppm未満または7,000重量ppmを越えると目的とする比漏れ電流値の良好な焼結体を得ることは困難である。ここで、窒化量はニオブ粉に物理的に吸着した状態の窒素を含むものではなく、化学的にニオブに結合した窒素の量を意味する。

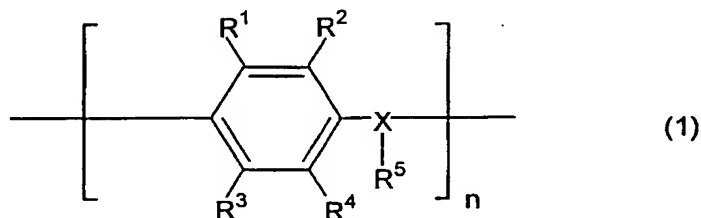
ニオブ粉の窒化は、液体窒化、イオン窒化、ガス窒化などのうちいずれかあるいはそれらの組み合わせからなる方法で実施することができる。中でも、窒素ガス雰囲気中でのガス窒化処理は、ニオブ粉を窒素雰囲気中に放置することによって達成できるので、装置および操作が簡便なため好ましい。放置する窒化雰囲気温度は2,000℃以下、放置時間は数10時間以内で目的とする窒化量のニオブ粉が得られる。雰囲気温度が高温であるほど放置時間を短くすることができる。

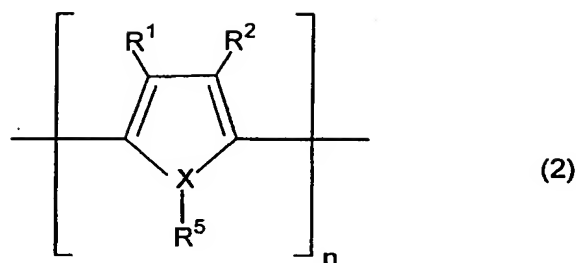
ニオブ粉の窒化量を500～7,000重量ppmの範囲に入るように制御するには、被窒化物の粒径を測定したうえ、窒化温度と窒化時間と窒化量との相関を予備実験によって確認しておけばよい。

本発明のニオブ粉の焼結は常法により行うことができ、その焼結方法は格別限定されるものではない。例えば、ニオブ粉を所定の形状に加圧成型した後 1×10^{-6} Torr で数分～数時間、 $500 \sim 2,000^{\circ}\text{C}$ で加熱する。

前述したニオブ粉の焼結体を一方の電極とし、該電極と他方の電極との間に誘電体を介在せしめることによって、コンデンサを製造することができる。好ましい誘電体としては酸化ニオブが挙げられる。酸化ニオブは、例えば、一方の電極であるニオブ焼結体を電解液中で化成することによって焼結体表層部に形成することができる。ニオブ電極を電解液中で化成するには通常プロトン酸水溶液、例えば0.1%りん酸水溶液または硫酸水溶液を用いて行われる。ニオブ電極を電解液中で化成して酸化ニオブ誘電体を形成した場合、本発明のコンデンサは電解コンデンサとなり、ニオブ側が陽極となる。

一方、本発明のコンデンサの他方の電極は格別限定されるものではなく、例えば、アルミ電解コンデンサ業界で公知である電解液、有機半導体および無機半導体から選ばれた少なくとも一種の化合物が挙げられる。電解液の具体例としてはイソブチルトリプロピルアンモニウムボロテトラフルオライド電解質を5重量%溶解したジメチルホルムアミドとエチレングリコールの混合溶液、テトラエチルアンモニウムボロテトラフルオライドを7重量%溶解したプロピレンカーボネートとエチレングリコールの混合溶液などが挙げられる。有機半導体の具体例としては、ベンゾピロリン四量体とクロラニルからなる有機半導体、テトラチオテトラセンを主成分とする有機半導体、テトラシアノキノジメタンを主成分とする有機半導体、下記一般式(1)または(2)で表される高分子にドーパントをドーブした電導性高分子を主成分とした有機半導体が挙げられる。無機半導体の具体例としては二酸化鉛または二酸化マンガンの主成分とする無機半導体、四三酸化鉄からなる無機半導体などが挙げられる。このような半導体は単独で、または二種以上組み合わせて使用することができる。





式(1)および(2)において、 $R^1 \sim R^4$ は水素、炭素数1～6のアルキル基または炭素数1～6のアルコキシ基を表し、これらは互いに同一であっても相違してもよい。 X は酸素、イオウまたは窒素原子を表し、 R^5 は X が窒素原子のときのみ存在して水素または炭素数1～6のアルキル基を表す。 R^1 と R^2 および R^3 と R^4 は互いに結合して環状になっていてもよい。

式(1)または(2)で表される高分子としては、例えば、ポリアニリン、ポリオキシフェニレン、ポリフェニレンサルファイド、ポリチオフェン、ポリフラン、ポリピロール、ポリメチルピロール、およびこれらの高分子の誘導体などが挙げられる。

上記有機半導体および無機半導体として、電導度 $10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1} \sim 10^3 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ の範囲のものを使用すると、作製したコンデンサのインピーダンス値がより小さくなり、高周波での容量をさらに一層大きくすることができる。

さらに、他方の電極が固体の場合には、例えば、該電極上にカーボンペースト、銀ペーストを順次積層し、エポキシ樹脂のような材料で封口してコンデンサが構成される。このコンデンサは、ニオブ焼結体と一体に焼結成型された、または後で溶接されたニオブまたはタンタルリードを有していてもよい。また、他方の電極が液体の場合には、前記両極と誘電体から構成されたコンデンサを、例えば、他方の電極と電気的に接続した缶に収納してコンデンサが形成される。この場合、ニオブ焼結体の電極側は、前記したニオブまたはタンタルリードを介して外部に導出されると同時に、絶縁性ゴムなどにより、缶との絶縁がはかれるように設計されている。

以上説明した本発明に従って製造した比漏れ電流値の良好な焼結体を用いてコンデンサを作製することにより漏れ電流値の小さい信頼性の良好なコンデンサを

得ることができる。

以下、本発明を具体例についてさらに詳細に説明する。

ニオブ粉体、焼結体およびコンデンサの特性は次の方法により評価した。

(1) ニオブ粉体の窒化量

LECO社製酸素窒素量測定器を用いて、粉体の熱伝導度から結合窒素量を求め、別途測定した粉体の質量との比を窒化量（単位：重量ppm）とした。

(2) 焼結体の容量

室温において、30%硫酸中に浸漬させた焼結体と硫酸液中に入れたタンタル材の電極と間にHP製LCR測定器を接続して測定した120Hzでの容量を焼結体の容量とした。

(3) 焼結体の漏れ電流（LC）

室温において、20%りん酸水溶液中に浸漬させた焼結体とりん酸水溶液に入れた電極と間に誘電体作製時の化成電圧の70%の電圧の直流電圧を3分間印可し続けた後に測定された電流値を焼結体の漏れ電流値とした。本発明では、14[V]の電圧を印加した。

(4) コンデンサの容量

チップに加工したコンデンサの容量は次のように測定した。室温において、作製したチップの端子間にHP製LCR測定器を接続して測定した120Hzでの容量をコンデンサチップに加工したコンデンサの容量とした。

(5) コンデンサの漏れ電流

チップに加工したコンデンサの漏れ電流を以下のように測定した。定格電圧値（2.5[V]、4[V]、6.3[V]、10[V]、16[V]、25[V]など）のうち誘電体作製時の化成電圧の約1/3～約1/4に近い直流電圧を、室温において、作製したコンデンサチップの端子間に1分間印可し続けた後に測定された電流値をチップに加工したコンデンサの漏れ電流値とした。本発明では、6.3[V]の電圧を印加した。

実施例1～3、比較例1～3

ニッケル製るつぼ中に80℃で十分に真空乾燥したフッ化ニオブ酸カリウム20gとナトリウムをフッ化ニオブ酸カリウムの10倍モル量を投入し、アルゴン

雰囲気中 1,000℃で20時間還元反応をおこなった。反応後冷却し、還元物を水洗し、次いで95%硫酸、水で順次洗浄した後真空乾燥した。さらにシリカアルミナボール入りアルミナポットのボールミルを用いて40時間粉碎した後、粉碎時の不純物除去のために50%硝酸と10%過酸化水素水の3:2(重量比)混合液中に浸漬し攪拌した。その後pH7になるまで十分に水洗して真空乾燥した。作製したニオブ粉の平均粒径は2.6 μmであった。引き続いてこのニオブ粉を容器中に窒素を満たして窒素雰囲気中に表1に示した温度で2時間放置して窒化した。表1に測定した窒化量を記した。

続いて各ニオブ粉を0.3 mm φのニオブ線とともに成型しおよそ大きさ0.3 cm×0.18 cm×0.45 cmの成型体(約0.1 g)とした。次にこれらの成型体を 3×10^{-5} Torrの真空中1300℃で30分放置することにより焼結体を得た。得られた焼結体を、0.1%りん酸水溶液中にて、温度条件80℃にて、200分間20[V]の電圧で化成することにより表面に酸化ニオブの誘電体層を形成した。この後30%硫酸中での容量と、20%りん酸水溶液中にて、室温にて、14[V]の電圧を3分間印加後の漏れ電流(以下「LC」と略す。)を各々測定し、その結果を表1に示した。また表1には比漏れ電流値も併記した。

実施例4～11、比較例4～6

SUS304製の反応容器に20 mm φのニオブ棒を20 g投入し、真空(約 6×10^{-4} Torr)にして脱気した後800℃に温度上昇させた。続いて水素を導入した後、水素を導入し続けながら、350℃に50時間保持した。冷却後、水素化されたニオブ塊を、鉄製ボールを入れたSUS304製の容量1リットルのポットに入れ10時間粉碎した。さらにこの粉碎物を前述したSUS304製の反応器に入れ、再度、前述した条件で水素化した。次にSUS304製の湿式粉碎機(商品名「アトライタ」)に、この水素化物を水で20容量%のスラリー状にしたものおよびジルコニアボールを入れ湿式粉碎した。この時粉碎時間を表1に示したように変化させることにより平均粒径が異なるニオブ粉を作製した。各ニオブ粉を95%硫酸、水、30%フッ酸と50%硝酸の1:1(重量比)混合液、水で順次洗浄した後真空乾燥することにより不純物を除いた。次に比較例

1または実施例1または実施例2と同様にして窒化、成型、焼結をおこない焼結体を得た。ただし、実施例10、11では焼結温度を1,200℃にした。各例の窒化条件と測定した窒化量を表1に併記した。また各例の測定した容量、LCおよび比漏れ電流値を表1に示した。

実施例1～11および比較例1～6で調製したニオブ粉中に含有される不純物元素の重量を原子吸光分析により求めた。結果を表2に示した。

表1

実施例、 比較例	粉体の 製法*1	粉砕時間 (hr)	平均粒径 (μm)	窒化温度 ($^{\circ}\text{C}$)	窒化量 (wt.ppm)	容量 (μF)	LC値 (μA)	比漏れ電流値 [pA/($\mu\text{F}\cdot\text{V}$)]
比1	A	40	2.6	200	300	225	4	890
実1	A	40	2.6	300	1000	227	1.5	330
実2	A	40	2.6	400	3000	224	1	220
実3	A	40	2.6	500	7000	220	1.5	340
比2	A	40	2.6	550	14000	222	3	680
比3	A	40	2.6	600	20000	221	5	1130
比4	B	1	3.5	200	200	174	8	2300
比5	B	1	3.5	300	700	173	3	870
比6	B	1	3.5	400	2300	175	2	570
実4	B	2	1.7	200	600	310	2	320
実5	B	2	1.7	300	1800	308	1	160
実6	B	2	1.7	400	4500	306	2	330
実7	B	3	1.1	200	1100	450	1	110
実8	B	3	1.1	300	1900	448	1	110
実9	B	3	1.1	400	5800	454	2	220
実10	B	5	0.7	300	3000	590	2	170
実11	B	18	0.2	300	3800	970	3	150

粉体の製法 A: フッカニオプ酸カリウムの還元物の粉砕

B: ニオプインゴットの元素化物の粉砕

表 2

実施例 比較例	不純物元素の含有量 (wt. ppm)							総和
	Fe	Ni	Co	Si	Na	K	Mg	
比 1	50	50	20	60	20	50	20	270
実 1	50	50	20	60	20	50	20	270
実 2	50	50	20	60	20	50	20	270
実 3	50	50	20	60	20	50	20	270
比 2	50	50	20	60	20	50	20	270
比 3	50	50	20	60	20	50	20	270
比 4	20	20	15	30	5	5	5	100
比 5	20	20	15	30	5	5	5	100
比 6	20	20	15	30	5	5	5	100
実 4	20	20	20	30	5	5	5	105
実 5	20	20	20	30	5	5	5	105
実 6	20	20	20	30	5	5	5	105
実 7	20	20	20	30	5	5	5	105
実 8	20	20	20	30	5	5	5	105
実 9	20	20	20	30	5	5	5	105
実 10	30	30	20	30	5	5	5	125
実 11	35	35	20	30	5	5	5	135

実施例 1 2～1 4、比較例 7～9

比較例 7 は比較例 1 と、実施例 1 2 は実施例 1 と、実施例 1 3 は実施例 2 と、実施例 1 4 は実施例 3 と、比較例 8 は比較例 2 と、比較例 9 は比較例 3 とそれぞれ同様な方法で得た焼結体を各 50 個用意した。これらの、焼結体を 0.1% りん酸水溶液中で 200 分間電解化成 (20 V) して表面に誘電体酸化皮膜を形成した。次に、硝酸マンガン水溶液に浸漬後 220℃ で 30 分間加熱することを繰り返して、誘電体酸化皮膜上に他方の電極層として二酸化マンガン層を形成した。引き続き、その上に、カーボン層、銀ペースト層を順次に積層し、次に、リードフレームを載せた後、全体をエポキシ樹脂で封止して、チップ型コンデンサを作製した。

作製したコンデンサの容量と LC 値の平均値 (n = 各 50 個) を表 3 に示した。

なお、LC値は、室温で6.3[V]1分間印加後の測定値である。

実施例15～17、比較例10

実施例10は比較例10と、実施例15は実施例9と、実施例16は実施例10と、実施例17は実施例11とそれぞれ同様な方法で得た焼結体を各50個用意した。次に実施例12と同様にして誘電体酸化皮膜を形成した後、35%酢酸鉛水溶液と35%過硫酸アンモニウム水溶液の1:1（容量比）混合液に浸漬し40℃で1時間反応させることを複数回繰り返して、誘電体酸化皮膜上に他方の電極層として二酸化鉛と硫酸鉛の混合物（二酸化鉛が94重量%）層を形成した。引き続き、その上にカーボン層、銀ペースト層を順次に積層し、次にリードフレームを載せた後、全体をエポキシ樹脂で封止して、チップ型コンデンサを作製した。

作製したコンデンサの容量とLC値の平均値（n=各50個）を表3に示した。なお、LC値は、室温で6.3[V]1分間印加後の測定値である。

表3

実施例 比較例	焼結体	コンデンサチップ	
	比漏れ電流値 [pA/(μ F \cdot V)]	LC 値 (μ A)	容量 (μ F)
比 7	890	18.9	210
実 12	330	1.0	212
実 13	220	0.9	208
実 14	340	1.1	205
比 8	680	17.6	218
比 9	1130	34.2	206
比 10	870	15.0	151
実 15	220	1.6	411
実 16	170	2.3	526
実 17	150	3.5	809

表1に記載の実施例1～3と比較例1～3とを比較し、また、比較例4～6と、実施例4～6、実施例7～9、実施例10、実施例11を比較することにより、窒化量が500以上で7,000重量ppm以下であって平均粒径が0.2以上

で $3\ \mu\text{m}$ 未満である本発明のニオブ粉 から作製された焼結体は比漏れ電流値が良好であることが分かる。また、表 3 に記載した各例のコンデンサチップに加工したときの LC 値を比較すると焼結体の比漏れ電流値が $400\ [\text{pA}/(\mu\text{F} \cdot \text{V})]$ 以下のものほどその数値が小さく、一般に好ましいといわれているチップ時の漏れ電流値 ($= 0.01 \times \text{容量} \times \text{印加電圧}$) 以下となり信頼性が良好であることがわかる。

産業上の利用可能性

本発明のニオブ粉を焼結してなる焼結体は比漏れ電流値が小さく、また、この焼結体から作製したコンデンサは良好な漏れ電流 (LC) 特性を有し、信頼性の高いコンデンサである。

請求の範囲

1. 窒化量が500重量ppm以上で7000重量ppm以下であって、平均粒径が0.2 μ m以上で3 μ m未満であることを特徴とするニオブ粉。
2. 平均粒径が0.5 μ m以上で2 μ m未満である請求の範囲第1項記載のニオブ粉。
3. 窒化量が1,000重量ppm以上で3,000重量ppm以下である請求の範囲第1項または第2項記載のニオブ粉。
4. 鉄、ニッケル、コバルト、シリコン、ナトリウム、カリウムおよびマグネシウムの含有量がそれぞれ100重量ppm以下であるか、または、これらの元素の含有量の総和が350重量ppm以下である請求の範囲第1項～第3項のいずれか一つに記載のニオブ粉。
5. ニオブ粉の焼結体において、比漏れ電流値が400[pA/(μ F \cdot V)]以下であることを特徴とする焼結体。
6. 請求の範囲第1項～第4項のいずれかに記載のニオブ粉を焼結してなる焼結体。
7. 400[pA/(μ F \cdot V)]以下である比漏れ電流値を有する請求の範囲第6項記載の焼結体。
8. 200[pA/(μ F \cdot V)]以下である比漏れ電流値を有する請求の範囲第6項記載の焼結体。
9. 請求の範囲第5項～第8項のうちいずれか一つに記載の焼結体を一方の電極とし、その表面上に形成された誘電体と、他方の電極とから構成されたコンデンサ。
10. 該誘電体が、電解酸化によりニオブ粉焼結体の表面上に形成された酸化ニオブである請求の範囲第9項記載のコンデンサ。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/04753

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ H01G 9/042, B22F1/00, C22C27/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ H01G 9/042, B22F1/00, C22C27/02, C01B21/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2000
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI,

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 1-167206, A (Kobe Steel, Ltd.),	1-8
Y	30 June, 1989 (30.06.89), Claims (Family: none)	9,10
Y	JP, 10-242004, A (Showa Denko K.K.), 11 September, 1998 (11.09.98), Claims; Column 2, lines 4-9; Column 3, lines 17-21 & WO, 98-38660, A & CN, 1224529, A & EP, 953847, A & US, 6115235, A	1-10
Y	JP, 11-145008, A (NEC Corporation), 28 May, 1999, (28.05.99), Claims; Column 9, lines 3-8, (Family: none)	1-10
P,X	JP, 11-329902, A (NEC Corporation), 30 November, 1999 (30.11.99), Claims, Column 3, lines 10-12; lines 42-48; Claims 4, lines 19-22 (Family: none)	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not

considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing

date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is

cited to establish the publication date of another citation or other

special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other

means

"P" document published prior to the international filing date but later

than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or

priority date and not in conflict with the application but cited to

understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be

considered novel or cannot be considered to involve an inventive

step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be

considered to involve an inventive step when the document is

combined with one or more other such documents, such

combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

02 October, 2000 (02.10.00)

Date of mailing of the international search report

10 October, 2000 (10.10.00)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Patent provided by Sughrue Mion, Telephone No. www.sughrue.com

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl ⁷ H01G 9/042, B22F1/00, C22C27/02		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl ⁷ H01G 9/042, B22F1/00, C22C27/02, C01B21/06		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1926-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2000年 日本国実用新案登録公報 1996-2000年 日本国登録実用新案公報 1994-2000年		
国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) WPI		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP1-167206, A(株式会社神戸製鋼所), 30. 6月. 1989, (30. 06. 89), 特許	1-8
Y	請求の範囲, (ファミリーなし)	9, 10
Y	JP10-242004, A(昭和電工株式会社), 11. 9月. 1998, (11. 09. 98), 特許	1-10
	請求の範囲, 第2欄第4-9行, 第3欄第17-21行, W098-38660, A&CN12245	
	29, A&EP953847, A&US6115235, A	
Y	JP11-145008, A(日本電気株式会社), 28. 5月. 1999, (28. 05. 99), 特許	1-10
	請求の範囲, 第9欄第3-8行, (ファミリーなし)	
P, X	JP11-329902, A(日本電気株式会社), 30. 11月. 1999, (30. 11. 99), 特許	1-10
	請求の範囲, 第3欄第10-12行, 第42-48行, 第4欄第19-22行, (ファ	
	ミリーなし)	
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 02. 10. 00	国際調査報告の発送日 10.10.00	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 小川 武 4 K 9 2 7 0 電話番号 03-3581-1101 内線 3435	